УДК 547.652.5:543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Н.С. Коботаева, В.Д. Огородников, Е.В. Микубаева, Е.Е. Сироткина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: see@ipc.tsc.ru

Методом ЯМР-спектроскопии исследованы взаимодействия между трифенилметановым красителем или тройным комплексом трифенилметанового красителя и поли-N-эпоксипропилкарбазолом. Показано, что полимерный органический полупроводник и краситель взаимодействуют в основном состоянии, образуя слабые комплексы с переносом заряда.

В настоящее время поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) является одним из наиболее удобных объектов для изучения механизма спектральной сенсибилизации фотопроводимости органических полупроводников красителями [1]. При поглощении света в сенсибилизированном полупроводнике генерируются свободные носители заряда, нейтрализующие начальный потенциал зарядки [2]. Основную роль в процессе фотогенерации носителей заряда в сенсибилизированном полимере играют возбужденные молекулы сенсибилизатора A^*, образующиеся при поглощении кванта света. Одним из важных каналов превращения состояния A^* является безызлучательный диполь-дипольный перенос энергии, в том числе и к центрам генерации носителей заряда [3]. Центрами генерации могут быть комплексы с переносом заряда (КПЗ) [4–6], которые образуются между сенсибилизатором и полупроводником в основном состоянии, или эксиплексы – комплексы возбужденной молекулы сенсибилизатора с молекулой полимера в основном состоянии [7]. Образование КПЗ в основном состоянии зафиксировано в системах поливинилкарбазол – родамин В, полиметиновый краситель методом электронной и Штарк-спектроскопии [4, 5] и в системах поли-N-эпоксипропилкарбазол – прилиевые соли методом микрокалориметрии [6]. Люминесцентными методами обнаружены эксиплексы в системах ПЭПК – родамин 6G и поливинилкарбазол – родамин 6G [7].

В работе [8] в качестве спектральных сенсибилизаторов органических полупроводников – поли-N-эпоксипропилкарбазола и дифенилгидразонов бензальдегида предложено использовать тройные комплексы трифенилметановых (ТФМ) красителей. Тройные комплексы или ионные ассоциаты ТФМ-красителей – соединения общей формулы R^+Y^-, где R^+ – катион красителя, а Y^- – комплексный анион, содержащий металл ($InCl_4^-$, $TlCl_4^-$, $SbCl_6^-$, $GaCl_4^-$) [9]. В работе [8] рассмотрены закономерности спектральной сенсибилизации ПЭПК тройными комплексами и показано влияние аниона и катиона красителя на эффективность сенсибилизации. Однако вопрос о первичных фотохимических процессах в работе не рассматривается и неясно, существуют ли какие-либо взаимодействия между красителем и ПЭПК или красителем и дифенилгидразоном в основном или возбужденном состоянии.

Цель данной работы – исследование процессов взаимодействия ТФМ-красителя или тройного комплекса ТФМ-красителя и ПЭПК в основном состоянии.

Методика эксперимента

Тройные комплексы ТФМ-красителей – бриллиантового и малахитового зеленого, метилового и кристаллического фиолетового с комплексным анионом $TlCl_4^-$ синтезировали по методикам, опи-

санным в [10], и перекристаллизовывали из хлороформа (х.ч.), чистоту продуктов контролировали хроматографически (ТСХ, Silufol, хлороформ). ПЭПК, полученный реакцией полимеризации N-эпоксипропилкарбазола в щелочной среде [11], очищали переосаждением из толуола в гексан и высушивали в вакууме при температуре 50 °С, отсутствие в продукте исходного мономера контролировали хроматографически (ТСХ, Silufol, хлороформ).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) ТФМ-красителей, тройных комплексов и композиций ПЭПК – ТФМ-краситель в хлороформе и в пленке ПЭПК регистрировали на спектрофотометре «Specord M40». Фоточувствительность ($S_{0,1}$) композиций ПЭПК – ТФМ-краситель определяли методом фотозатухания потенциала с помощью лабораторного сенситометра по известной методике [2]. Взаимодействие между компонентами системы ПЭПК – ТФМ-краситель или ПЭПК – тройной комплекс ТФМ-красителя исследовали методом ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР записывали на ЯМР-спектрометре BS-497 (100 МГц) в растворе дейтерохлороформа при 25 °С, внутренний стандарт – гексаметилендисилоксан. Концентрация красителей оставалась постоянной: для метилового и кристаллического фиолетового – 0,237 моль/л, для бриллиантового и малахитового зеленого – 0,1186 моль/л. Концентрация полимера при постоянной концентрации красителя изменялась в интервале от 0,05 до 0,175 моль/л. Наблюдаемые химические сдвиги протонов метиленовой группы красителей изменялись от 12,5 до 50 м.д.

Результаты и обсуждение

Прежде чем приступить к обсуждению спектров ЯМР композиций ПЭПК – ТФМ-краситель рассмотрим их ЭСП и спектры фоточувствительности.

На рис. 1 представлены ЭСП хлорида бриллиантового зеленого, тройного комплекса бриллиантового зеленого с комплексным анионом $TlCl_4^-$ в растворе хлороформа и композиции ПЭПК – бриллиантовый зеленый в растворе хлороформа и в пленке. Максимум длинноволновой полосы поглощения тройного комплекса смещен гипсохромно на 2...3 нм относительно максимума полосы поглощения основной соли красителя (рис. 1, кривые 1 и 2). ЭСП композиций ПЭПК – ТФМ-краситель и в растворе хлороформа (рис. 1, кривая 3), и в пленке (рис. 1, кривая 4) представляют собой суперпозицию из спектров поглощения индивидуальных соединений, лишь в пленке наблюдается батохромное смещение приблизительно на 12 нм относительно раствора красителя в хлороформе, обусловленное универсальными взаимодействиями. Никаких дополнительных полос или смещения максимумов полос относительно друг друга, что указывало бы на взаимодействие компонентов, в ЭСП композиций ни в растворе хлороформа, ни в пленке ПЭПК не регистрируется. В то же время из литературы известно [12], что поливинилкарбазол и катионный краситель (трифенилметановый или ксантеновый) могут образовывать очень слабые комплексы с переносом заряда в основном состоянии, а полоса переноса заряда появляется только при добавлении к полупроводнику сверхоптимальных количеств красителя (~20 %), в 20...50 раз превышающих обычно используемые для изготовления фоточувствительных слоев.

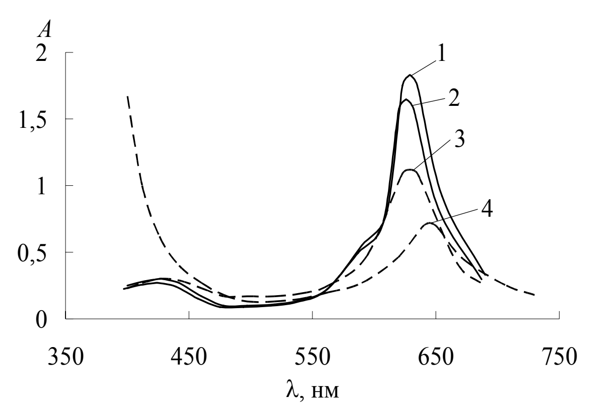


Рис. 1. *Электронные спектры поглощения: 1) хлорида бриллиантового зеленого в хлороформе, 2) тройного комплекса бриллиантового зеленого с $TlCl_4^-$ в хлороформе, 3) композиции ПЭПК – хлорид бриллиантового зеленого в хлороформе и 4) композиции ПЭПК – хлорид бриллиантового зеленого в пленке*

Спектральные распределения фоточувствительности ПЭПК, сенсибилизированного хлоридом бриллиантового зеленого и тройным комплексом бриллиантового зеленого с анионом $TlCl_4^-$ представлены на рис. 2. Как видно из рис. 1 и 2, спектры фоточувствительности сенсибилизированного ПЭПК коррелируют со спектрами поглощения композиций ПЭПК – ТФМ-краситель в пленке: в спектрах фоточувствительности так же, как и в ЭСП, отсутствуют дополнительные полосы. Однако полоса спектрального распределения фоточувствительности, соответствующая длинноволновому максимуму поглощения красителя, несколько уширена, что, возможно, вызвано взаимодействием между ПЭПК и красителем.

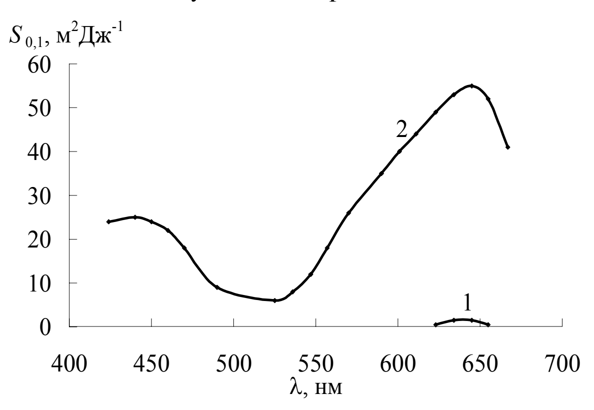


Рис. 2. *Спектры фоточувствительности ПЭПК, сенсибилизированного: 1) хлоридом бриллиантового зеленого и 2) тройным комплексом бриллиантового зеленого с анионом $TlCl_4^-$*

Для подтверждения или опровержения возможности взаимодействия ПЭПК и красителя в основном состоянии был использован метод ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР показали, что в системе ПЭПК – краситель происходит изменение наблюдаемых химических сдвигов протонов метиленовой группы ($\Delta_{набл}$) красителя при изменении концентрации ПЭПК.

Графические зависимости, связывающие наблюдаемые химические сдвиги протонов ($\Delta_{набл}$) метиленовой группы ТФМ-красителя с концентрацией ПЭПК ($C_{До}$), построенные с использованием уравнений Бенеши-Гильдебранда (1) и Скотта (2) [13] в координатах $1/\Delta_{набл}$–$1/C_{До}$ и $(\Delta_{набл}–\Delta_{набл})/C_{До}$ на примере композиций хлорид бриллиантового зеленого – ПЭПК и тройной комплекс бриллиантового зеленого с $TlCl_4^-$ – ПЭПК представлены на рис. 3.

$$\frac{1}{\Delta_{набл}} = \frac{1}{K_C \Delta_K} \cdot \frac{1}{C_{До}} + \frac{1}{\Delta_K}, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta_{набл}}{C_{До}} = -K_C \Delta_{набл} + K_C \Delta_K, \quad (2)$$

где $\Delta_{набл}$ – наблюдаемый химический сдвиг, м.д.; Δ_K – удельный химический сдвиг комплекса, м.д.; $C_{До}$ – начальная концентрация донора, моль/л; K_C – константа устойчивости, л/моль.

Подобного вида графические зависимости были построены для композиций всех исследованных ТФМ-красителей, тройных комплексов с комплексным анионом $TlCl_4^-$ на их основе и поли-N-эпоксипропилкарбазола. Графические зависимости показывают, что между красителем и ПЭПК существуют определенные взаимодействия в основном состоянии, которые можно охарактеризовать константами устойчивости K_C, найденными по тангенсу угла наклона прямых (таблица). Определение констант устойчивости методами Бенеши-Гильдебранда и Скотта дает вполне удовлетворительную сходимость результатов. Полученные значения констант устойчивости близки к константам устойчивости исследованных ранее [5] полимерных комплексов с переносом заряда (ПЭПК – пирилиевый краситель). Вероятно, и в нашем случае образуются очень слабые комплексы с переносом заряда.

Таблица. *Константы устойчивости комплексов ТФМ-красителей с поли-N-эпоксипропилкарбазолом*

Краситель	Анион	Константа устойчивости КС, л/моль	
		Ур. (1)	Ур. (2)
Бриллиантовый зеленый	Cl^-	1,40	1,40
Малахитовый зеленый	Cl^-	0,93	0,93
Кристаллический фиолетовый	Cl^-	0,93	0,93
Метиловый фиолетовый	Cl^-	1,18	1,18
Бриллиантовый зеленый	$TlCl_4^-$	1,67	1,66
Малахитовый зеленый	$TlCl_4^-$	0,98	0,98
Кристаллический фиолетовый	$TlCl_4^-$	1,08	1,08
Метиловый фиолетовый	$TlCl_4^-$	1,23	1,25

Таким образом, методом ЯМР-спектроскопии показано, что органический полупроводник – поли-N-эпоксипропилкарбазол и ТФМ-краситель

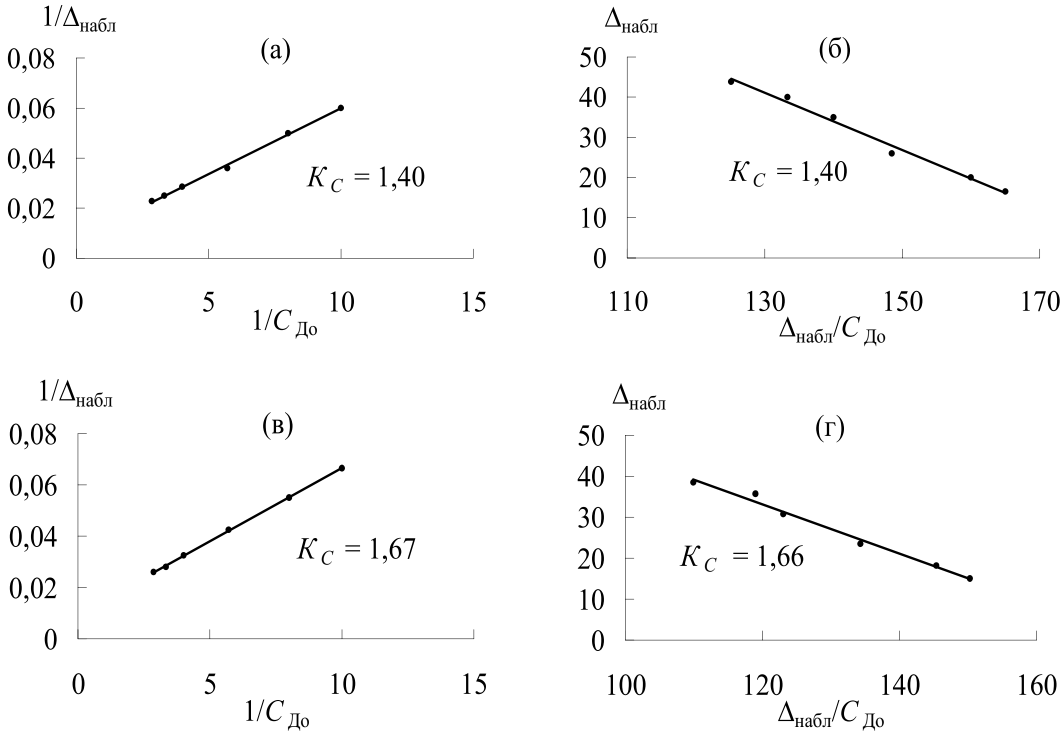


Рис. 3. *Зависимости наблюдаемых химических сдвигов протонов метиленовой группы ТФМ-красителей от концентрации ПЭПК: а) хлорида бриллиантового зеленого по уравнению (1), б) хлорида бриллиантового зеленого по уравнению (2), в) тройного комплекса бриллиантового зеленого с $TlCl_4^-$ по уравнению (1) и г) тройного комплекса бриллиантового зеленого с $TlCl_4^-$ по уравнению (2)*

или тройной комплекс ТФМ-красителя взаимодействуют между собой, образуя слабые комплексы, которые по величине константы устойчивости можно охарактеризовать как комплексы с переносом заряда. Данные комплексы, вероятно, могут быть центрами фотогенерации носителей заряда при спектральной сенсибилизации поли-N-эпоксипропилкарбазола ТФМ-красителями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давиденко Н.А., Деревянко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г., Павлов В.А., Чуприна Н.Г. Ионные и мероцианиновые красители в качестве сенсибилизаторов. Голографические регистрирующие среды на основе пленок поли-N-эпоксипропилкарбазола // Журн. науч. и прикл. фотографии. – 2002. – Т. 47. – № 6. – С. 29–37.
2. Шафферт Р. Электрофотография. – М.: Мир, 1968. – 448 с.
3. Ермолаев В.Л., Бодунов В.Н., Свешников Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 310 с.
4. Демидов К.Б., Акимов И.А., Газиев З.А. Исследование сенсибилизированной фотографической чувствительности в поли-N-винилкарбазоле с помощью Штарк-спектроскопии // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. – 1985. – Т. 30. – № 1. – С. 56–59.
5. Williams D.J. Photoconductivity in polymers. An Inderdisciplinary approach / Ed. by A.V. Patsis, D.A. Seanor. – USA: Technomic, 1976. – 274 p.
6. Орлов И.Г., Кошелев К.К., Матасова Г.И., Яковлев В.Б. Физико-химические свойства полимерных светочувствительных систем // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. – 1982. – Т. 27. – № 1. – С. 34–37.
7. Румянцев Б.М., Балобанов Е.И., Букин Ю.И., Семенова Л.В., Мельничук Л.А., Юдина Г.И. О механизме сенсибилизации красителем внутреннего фотоэффекта в полимерных полупроводниках // X координационное совещание по органическим полупроводникам. – Косов, 1979. – С. 66–67.
8. Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Микубаева Е.В. Спектральная сенсибилизация фотопроводимости поли-N-эпоксипропилкарбазола и дифенилгидразонов бензальдегида тройными комплексами трифенилметановых красителей // Химия высоких энергий. – 2005. – Т. 39. – № 5. – С. 362–366.
9. Пилипенко А.Р., Тананайко М.Ш. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1973. – 305 с.
10. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. – М.: Наука, 1970. – 219 с.
11. А.с. 503200 СССР. МКИ G03G 5/06. Электрофотографический материал / А.И. Ундзенас, В.И. Гайдялис, И.Б. Сидаравичюс, Р.И. Каволюнас, И.И. Зданавичус, Н.К. Дуобинис. Заявлено 08.02.1972; Опубл. 1976, Бюл. № 6. – 110 с.
12. Акимов И.А. Функции локальных центров фотопроводника в акте спектральной сенсибилизации // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. – 1980. – Т. 25. – № 3. – С. 228–250.
13. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. – М.: Химия, 1973. – 400 с.

УДК 541.122.4:66.048(661.715.3)